

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 01-200958

(43)Date of publication of application : 14.08.1989

(51)Int.Cl.

B32B 27/30
B32B 27/08

(21)Application number : 63-025097

(71)Applicant : JAPAN SYNTHETIC RUBBER CO LTD

(22)Date of filing : 05.02.1988

(72)Inventor : YAMAGUCHI TAKASHI
ANDO KENSHO
KAMIYA AKIRA

(54) LAMINATE AND LAMINATED ARTICLE

(57)Abstract

PURPOSE: To enhance weatherability, scratch resistance and chemical resistance, by laminating an acrylic polymer layer to the surface of the printed layer of a thermoplastic resin layer and laminating a vinylidene fluoride resin to the acrylic polymer layer to form a laminate.

CONSTITUTION: An acrylic resin layer is laminated to the surface of the printed layer of a thermoplastic resin layer to which printing is applied and a vinylidene fluoride resin layer is further laminated to the acrylic resin layer to form a laminate. As a separate method, a composition being one containing 20W90wt.% of a vinylidene fluoride resin and 80W10wt.% of an acrylic resin and containing 10wt.% or more of ethylenic unsaturated carboxylic ester is laminated to the printed layer of the aforementioned thermoplastic resin layer to form the laminate. An injection or extrusion molding method is adapted to the thermoplastic resin layer of the aforementioned laminate to laminate a thermoplastic resin sheet or molded product to obtain a laminated product.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平1-200958

⑮ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成1年(1989)8月14日

B 32 B 27/30
27/08
27/30

A-8115-4F

6762-4F

D-8115-4F 審査請求 未請求 請求項の数 3 (全8頁)

⑭ 発明の名称 積層体および積層物

⑰ 特 願 昭63-25097

⑱ 出 願 昭63(1988)2月5日

⑲ 発 明 者 山 口 孝 東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社
内
⑲ 発 明 者 安 藤 憲 昭 東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社
内
⑲ 発 明 者 神 谷 明 東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社
内
⑳ 出 願 人 日本合成ゴム株式会社 東京都中央区築地2丁目11番24号
㉑ 代 理 人 弁理士 奥山 尚男 外2名

明 細 書

1. 発明の名称

積層体および積層物

2. 特許請求の範囲

(1) 印刷が施された熱可塑性樹脂層の印刷層面に、
アクリル系重合体層が積層されており、該アクリル
系重合体層にフッ化ビニリデン系樹脂が積層されて
いることを特徴とする積層体。

(2) 印刷が施された熱可塑性樹脂層の印刷層面に、
フッ化ビニリデン系樹脂20～90重量%およびアクリ
ル系樹脂80～10重量%を含有する組成物で、かつ組
成物中のエチレン性不飽和カルボン酸エステルの含
有率が10重量%以上である組成物が積層されている
ことを特徴とする積層体。

(3) 特許請求項第(1)項または第(2)項記載の積層体
の熱可塑性樹脂層に、射出成形法、押出成形法また
はプレス成形法のいずれかの方法を用いて熱可塑性
樹脂のシートまたは成形品が積層されていることを
特徴とする積層物。

3. 発明の詳細な説明

a. 産業上の利用分野

本発明は表面層の耐候性、耐傷性、耐薬品性、耐
摩耗性、非粘着性、汚れ除去容易性などが優れた印
刷積層体、および該積層体の熱可塑性樹脂面に熱可
塑性樹脂のシートまたは成形品が積層されている積
層物に関する。

b. 従来の技術

熱可塑性樹脂は、成形加工性に優れていることか
ら、射出成形法、押出成形法、圧縮成形法などの成
形法を用いて、各種の成形品に成形されている。

最近、上記成形品に印刷などの加飾がなされ、新
しい用途への展開が進められている。

c. 発明が解決しようとする問題点

ところが、成形品に直接印刷しようとする場合、
成形品の形状が複雑であると美麗な印刷や精密な印
刷ができないという問題があった。また、印刷表面
の耐候性、耐傷性、耐薬品性、耐摩耗性、非粘着性、
汚れ除去容易性などの性能が十分でないという問題
もあった。

そこで、本発明者等はこれらの性能が優れている

印刷熱可塑性樹脂成形物を得る方法について鋭意研究を重ねた結果、印刷が施された熱可塑性樹脂にアクリル系重合体を中間層として上層をフッ化ビニリデン系樹脂とする積層体、あるいは印刷が施された熱可塑性樹脂にフッ化ビニリデン系樹脂とアクリル系樹脂の組成物からなるフィルムを積層した積層体は、耐候性、耐傷性、耐薬品性、耐摩耗性、非粘着性、汚れ除去容易性などの優れた性能を有し、かつ該積層体を成形品の表面に積層成形することにより、耐候性、耐傷性、耐薬品性、耐摩耗性、非粘着性、汚れ除去容易性などの優れた性能を有し、かつ印刷が美麗で精密である印刷成形物が得られることを見出し本発明に至った。

d. 問題を解決するための手段

すなわち、本発明は(1) 印刷が施された熱可塑性樹脂シートの印刷面にアクリル系重合体層が積層されており、該アクリル系重合体層にフッ化ビニリデン系樹脂が積層されている積層体；(2) 印刷が施された熱可塑性樹脂シートの印刷面に、フッ化ビニリデン系樹脂20～90重量％およびアクリル系樹脂

10～80重量％を含有する組成物で、かつ組成物中のエチレン性不飽和カルボン酸エステルの含有率が10重量％以上である組成物が積層されている積層体；および(3) 上記第(1)項または第(2)項記載の積層体の熱可塑性樹脂層に射出成形法、押出成形法プレス成形法のいずれかの方法を用いて熱可塑性樹脂のシートまたは成形品が積層されている積層物を提供するものである。

以下に本発明について詳細に説明する。

請求項第(1)項記載の積層体に使用されるフッ化ビニリデン系樹脂には、フッ化ビニリデンのホモポリマーのみならず、フッ化ビニリデン含量50モル％以上、好ましくは70モル％以上、さらに好ましくは90モル％以上のコポリマーも含まれる。またフッ化ビニリデンのホモポリマーまたはコポリマーに、ポリメタクリレートなどのエチレン性不飽和カルボン酸エステル化合物の重合体などを組合せたフッ化ビニリデン含量が75重量％以上であるブレンドポリマーも含まれる。

同第(1)項記載のアクリル系重合体は、好ましくは

炭素数が1～8のアルキル基を有するアルキルアクリレートまたはアルキルメタクリレートの少なくとも1種が必須成分として重合されている重合体である。

炭素数が1～8のアルキル基を有するアルキル(メタ)アクリレートとしては、例えばメチルアクリレート、エチルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、n-ブチルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレートなどのアルキルメタクリレートが挙げられる。

上述のアクリル系重合体は、他のゴム状重合体または熱可塑性樹脂と混合されたものであってもよい。混合されるゴム状重合体または熱可塑性樹脂としては、アクリル系重合体と相溶性があり、混合後の混合物が透明になるものが好ましい。

好ましいアクリル系重合体の例としては、メチルメタクリレート、n-ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレートおよび2-エチルヘキシルメタクリレートから選ばれた少なくとも一種の単体を重合して得られた共重合体、多層構造重合体、

あるいはゴム状重合体の存在下に、これら単体を重合して得られるグラフト共重合体、または該共重合体と多層構造重合体との混合物、さらにはこれらと他の熱可塑性重合体との混合物が挙げられる。

請求項第(1)項記載の積層体に使用される印刷が施された熱可塑性樹脂は、好ましくは成形温度が350℃以下で成形できる樹脂である。例えばポリスチレン、ハイインパクトポリスチレン、AS樹脂、ABS樹脂、AAS樹脂、ABS樹脂、スチレンと無水マレイン酸の共重合体樹脂などのスチレン系樹脂、メチルメタクリレート樹脂、メチルメタクリレートとスチレンの共重合体樹脂などのアクリル系樹脂、ポリエチレン、ポリプロピレンなどのオレフィン系樹脂、塩化ビニル系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリアセタール樹脂、ポリウレタン系樹脂、エチレン-プロピレンブロック共重合体、N-フェニルマレイミド-芳香族ビニル系共重合体樹脂、PPE系樹脂、ナイロンなどのポリアミド系樹脂などであり、これらの樹脂の1種もしくは2種以上を含有する組成物も含まれる。また、これらの樹脂中にジエン系ゴムやオレフィン

系ゴムやエラストマーなどを混合したものも使用できる。

好ましい熱可塑性樹脂としては、アクリル重合体と相溶性のある樹脂が挙げられ、例えばAS樹脂、ABS樹脂、AES樹脂、AAS樹脂、メチルメタクリレート樹脂、ポリアミド系樹脂、スチレン-無水マレイン酸共重合体樹脂、N-フェニルマレイミド- α -メチルスチレン系共重合体樹脂などである。印刷が施されている積層体に積層成形する熱可塑性樹脂についても上記の熱可塑性樹脂が該当する。

本発明の積層体および積層形成物の各積層間の接着強度を向上させるために、各層の1つにヒドロキシ基、酸無水基、ヒドロキシ基、アミノ基、アミド基およびエポキシ基から選ばれた少なくとも一種の官能基を含有する不飽和化合物を共重合してもよい。該不飽和化合物の種類、共重合量、添加方法などは、本願出願人により特願昭62-254414号に開示されている。

本発明の熱可塑性樹脂の印刷層面に印刷するための印刷インキとしては、熱可塑性樹脂に適した印刷

インキが選択される。好ましくは熱可塑性樹脂と相溶性があり、かつ被覆に使用するアクリル系重合体とも相溶性を持つ樹脂系インキが使用される。例えばアクリル系樹脂、ウレタン系樹脂、スチレン系樹脂、塩化ビニル系樹脂、ポリエステル系樹脂、ゴム系樹脂などのインキが適している。

印刷方式としては、グラビア印刷法、オフセット印刷法、オフセットグラビア印刷法、スクリーン印刷法などの方式、またはホットスタンプ法、スプレー塗装法などの印刷方式が使用できる。

上記フッ化ビニリデン系樹脂層の厚さは、好ましくは10~500 μ m、さらに好ましくは20~300 μ mである。また印刷が施される熱可塑性樹脂シート層の厚さは、好ましくは1000 μ m以下、さらに好ましくは500 μ m以下である。アクリル系重合体層の好ましい厚さは10~300 μ m、さらに好ましくは20~100 μ mである。

請求項第(2)項記載の積層体は、印刷が施された熱可塑性樹脂層の印刷面に、フッ化ビニリデン系樹脂とアクリル系樹脂との混合物からなるフィルムを積

層する積層体に関するもので、フッ化ビニリデン系樹脂とアクリル系樹脂からなる組成物の組成割合は前者/後者=20~90/80~10重量%、好ましくは40~85/60~15重量%であり、かつ組成物中のエチレン性不飽和カルボン酸エステル化合物の含量は10重量%以上、好ましくは15重量%以上である。フッ化ビニリデン系樹脂の組成割合が90重量%を超えたり、組成物中のエチレン性不飽和カルボン酸エステル化合物の含量が15重量%未満であると、熱可塑性樹脂層との接着性が劣り、一方、フッ化ビニリデン系樹脂の組成割合が20重量%未満であると耐候性、耐傷性、耐薬品性、耐摩耗性、非粘着性、汚れ除去容易性などの性能が劣るので好ましくない。

上記フッ化ビニリデン系樹脂としては、フッ化ビニリデンのホモポリマーおよびフッ化ビニリデン含量50モル%以上、好ましくは70モル%以上、さらに好ましくは90モル%以上のコポリマーなどが好ましい。

またアクリル系樹脂は、ゴム状重合体の存在下または不存在下にエチレン性不飽和カルボン酸エステ

ル化合物および必要に応じてこれと共重合可能なビニル系化合物を重合して得られる重合体を主成分とするものである。

不飽和カルボン酸エステル化合物と必要に応じて使用されるビニル系化合物との組成割合は、好ましくは前者/後者=40~100/60~0重量%、さらに好ましくは60~100/40~0重量%である。

ゴム状重合体としてはポリブタジエン、SBR、NBR、ポリイソブレンなどのジエン系ゴム、エチレン-プロピレンゴム、エチレン-プロピレン-非共役ジエンゴム、アクリル系ゴムなどの非ジエン系ゴムが挙げられる。ゴム状重合体の好ましい使用量はグラフト共重合体中5~40重量%である。

上記エチレン系不飽和カルボン酸エステル化合物としては、アルキルアクリレート、アルキルメタクリレートおよびエチレン系不飽和カルボン酸とヒドロキシアルキルのエステルなどがあり、アルキルアクリレートとしては例えばメチルアクリレート、エチルアクリレートなどがある。アルキルメタクリレートとしては例えばメチルメタアクリレート、エチ

ルメタクリレートなどがある。エチレン系不飽和カルボン酸のヒドロキシアルキルエステルとしては、例えばβ-ヒドロキシエチルアクリレート、β-ヒドロキシエチルメタクリレートなどがあり、好ましくはアルキルメタクリレートであり、さらに好ましくはメチルメタクリレートである。

上記アクリル系樹脂の高化式フローテスター測定による好ましいフロー値は $0.5 \sim 40 (\times 10^{-3} \text{cd/sec})$ 、 200°C 、 30kg/cm 、ノズル $1\phi \times 2 \text{mm}$ である。この範囲であるとアクリル系樹脂とフッ化ビニリデン系樹脂との相溶性が良くなり、その結果積層物の表面状態が美麗となり、また機械的強度のすぐれたものが得られやすい。

またアクリル系樹脂にはABS樹脂やアクリロニトリル-スチレン共重合体のような他の樹脂を適宜混合して使用することもできる。

請求項第(2)項記載の積層体に使用される印刷が施される熱可塑性樹脂および印刷方法は、請求項第(1)項記載の積層体のものと同様である。

フッ化ビニリデン系樹脂とアクリル系樹脂とから

なるフィルムの好ましい厚さは $10 \sim 500 \mu\text{m}$ 、さらに好ましくは $20 \sim 300 \mu\text{m}$ である。

印刷が施された熱可塑性樹脂層の好ましい厚さは、 $1000 \mu\text{m}$ 以下、さらに好ましくは $500 \mu\text{m}$ 以下である。

請求項第(1)項または第(2)項記載の積層体を使用される印刷が施されるあるいは印刷が施された積層体に積層成形する熱可塑性樹脂層には、着色剤、添加剤などが配合されていてもよい。着色剤としては染料、顔料などを用いることができ、添加剤としてはタルク、石粉、グラファイト、炭酸カルシウム、ガラス繊維などを用いることができる。

上記第(1)項または第(2)項記載の積層体を使用される印刷層、アクリル重合体層、フッ化ビニリデン系樹脂層の製造に際して、必要に応じ各層の少なくとも1層に熱安定剤、可塑剤、滑剤、紫外線吸収剤などを適宜添加することが可能である。特に紫外線吸収剤については分子量の大きいものが好ましく、分子量300以上、さらに好ましくは分子量400～700以上のものをフッ化ビニリデン系樹脂層に対して0～3%、アクリル系重合体層に対して0.5～10%添

加すると一段と耐候性に優れた積層体を得られる。

請求項第(1)項記載の積層体の製造方法の例について以下に示す。

1. 積層体の製造方法

(第(1)項記載の積層体の製造法の例)

(1) 押出し機および/またはカレンダーロールを用いて熱可塑性樹脂、アクリル系重合体、フッ化ビニリデン系樹脂の各層を別々に製造し、印刷を行った熱可塑性樹脂フィルム上にアクリル系重合体フィルムおよびフッ化ビニリデン系樹脂フィルムを順次重ね合わせてラミネーターを用い融着積層する。

(2) 押出し機および/またはカレンダーロールにより熱可塑性樹脂、フッ化ビニリデン系樹脂フィルムを予め製造しておき、フッ化ビニリデン系樹脂フィルム上にアクリル系重合体溶液を塗布し乾燥させて得たアクリル系重合体塗布層面に、印刷された熱可塑性樹脂層を重ねラミネーターを用い融着積層する。

(3) 押出し機を用いて熱可塑性樹脂フィルムを予め製造し、共押出し機によって得られたアクリル系重合体とフッ化ビニリデン系樹脂との積層フィルムのア

クリル系重合体側を印刷を施した熱可塑性樹脂フィルムの印刷層に重ね合わせてラミネーターにより融着積層する。

(4) 印刷された熱可塑性樹脂フィルム上にアクリル系重合体、フッ化ビニリデン系樹脂の各々のフィルムを順次重ね合わせてプレス金型により加熱圧着により積層する。

(5) 印刷が施された熱可塑性樹脂の印刷面をアクリル系クリアコートを用いて印刷あるいは塗布し、アクリル系樹脂層をもうけ、その上にフッ化ビニリデン系樹脂フィルムを重ね合わせてラミネーターを用いて融着積層する。

(第(2)項記載の積層体の製造方法の例)

なお、以下においてフッ化ビニリデン系樹脂とアクリル系樹脂とからなる組成物を、単にPVDFアロイと称する。

(1) 押出し機および/またはカレンダーロールを用いて熱可塑性樹脂、PVDFアロイの各層を別々に製造し、印刷を行なった熱可塑性樹脂フィルム上にPVDFアロイフィルムを重ね合わせてラミネーターを用いて

融着積層する。

(2) 印刷が施された熱可塑性樹脂フィルム上に、PVDFアロイフィルムを重ね合せてプレス金型を用いて加熱圧着により積層する。

2. 積層物の製造方法の例

上記の積層体の製造方法によって得られた積層体の熱可塑性樹脂層に射出成形法、押出成形法またはプレス成形法によって積層物を製造する方法の例を以下に示す。

(1) 射出成形法による場合

射出成形法による場合は、一般に用いられている射出成形機および金型を用いて積層することができる。すなわち、積層体のフッ化ビニリデン系樹脂層が成形品の表面層になるようにシート状もしくは予め真空成形したものを金型内に設置し、熱可塑性樹脂を金型内に充填し積層と成形を同時に行うことができる。

(2) 押出成形法による場合

熱可塑性樹脂によるシート押出品または異形押出品の上に積層体のフッ化ビニリデン系樹脂層が表

面になるようにしてダイ出口の手前もしくはダイ出口でラミネーションを行うか、圧着ロールによるラミネーションによって積層化することができる。

(3) プレス成形法による場合

積層体をプレス金型に設置し、熱可塑性樹脂で加熱圧着により積層化することができる。

得られる積層物は耐候性、耐熱性、耐傷性、耐薬品性、体摩耗性、汚れ除去容易性などの優れた性質を有していることから、これらの性質が要求される分野に広く利用し得るものである。例えば、車両の内装、外装部品として二輪車のハンドルカバー、フロントフェンダー、ボディーカバー、フェアリング、サイドカバー、リヤカウルなどがあり、四輪車ではボディー外板、ラジエーターグリル、エンブレム、オイルキャップ、ルーバー、インストルメントパネル、コンソールボックスなどの内装品、バンパー、ドアミラー、フェンダーミラー、サイドモールなどの外装品などに使用できる。

また、OA機器、家電機器などのハウジング、さらに洗面化粧台、浴室などのサニタリー部品、家具建

材などの装飾部品、また衛星放送や各種の放送や通信用のアンテナ部品（棒状、平面状、曲面状（パラボナ）アンテナなど）などにも使用できる。

e. 実施例

以下に実施例を挙げて本発明をさらに具体的に説明する。なお、本実施例において％は重量％を意味する。

1. 積層体の調製

(1) (イ) フッ化ビニリデン系樹脂フィルム（請求項第(1)項記載の積層体用）a-1、a-2の調製

ポリフッ化ビニリデン（KYNAR720、ペンオルト社製）のフィルムa-1およびポリフッ化ビニリデン（KYNAR1120、アクリルアロイグレード、ペンオルト社製）のフィルムa-2を以下の押出条件で得た。

押出条件は次の通り。

- ① スクリュー径 50 mm の押出機とTダイボリシングロールおよび引取装置を使用
- ② シリンダー温度 220 ～ 240 ℃
- ③ Tダイ温度 230 ～ 250 ℃
- ④ フィルム厚 30 μm

(ロ) フッ化ビニリデン系樹脂とアクリル系樹脂との組成物のフィルム（請求項第(2)項記載の積層体用）A-1、A-2、A-3、A-4の調製

A-1：フッ化ビニリデン系樹脂^{*1}／ポリメタクリレート^{*2}／紫外線吸収剤^{*3}＝60／40／1重量部からなる厚さ40 μm のフィルム

A-2：フッ化ビニリデン系樹脂^{*1}／アクリル系樹脂^{*4}／紫外線吸収剤^{*3}＝40／60／1重量部からなる厚さ40 μm のフィルム

A-3：フッ化ビニリデン系樹脂^{*1}／ポリメタクリレート^{*2}／紫外線吸収剤^{*3}＝95／5／1重量部からなる厚さ40 μm のフィルム

A-4：フッ化ビニリデン系樹脂^{*1}／ポリメタクリレート^{*2}／紫外線吸収剤^{*3}＝5／95／1重量部からなる厚さ40 μm のフィルム

*1) ペンオルト社製KYNAR740

*2) フロー値（ $\times 10^{-3}$ cd/sec、200 ℃、30 kg/cm²、ノズル1φ×2 mm）13

*3) チバーガイギー社製チヌビン327

- ・4) メチルメタクリレート/スチレン/アクリロニトリル=60/30/10重量部の共重合体
フロー値18

上記の組成物を用いて(1)(イ)で示した方法および条件に従って押出成形することにより、A-1、A-2、A-3、A-4のフィルムを得た。

- (2) アクリル系重合体フィルムb-1、b-2の調製

b-1: メチルメタクリレート(バラベット8H1000、協和ガス化学社製)にUV剤(シーソブ706、シプロ化成社製)3%を添加し、上述(1)に示した押出条件にて押出成形を行ないフィルムを得た; フィルム厚50 μ m

b-2: アクリル重合体フィルム(アクリブレンBBS001、三菱レーヨン社製); フィルム厚35 μ m

- (3) 熱可塑性樹脂フィルムc-1、c-2、c-3、c-4の調製

上述(1)に示した押出条件にて下記に示した材料を押出成形することにより、c-1~c-4のシ

ートを得た。

c-1: ABS樹脂(JSR ABS 15、日本合成ゴム社製)フィルム

c-2: ABS樹脂(JSR ABS 115、日本合成ゴム社製)フィルム

c-3: スチレン-無水マレイン酸共重合体(ダイラーク700、アコポリマー社製)フィルム

c-4: ポリカーボネート(ノバレックス7022A、三菱化成工業社製)フィルム

上記フィルムの厚みはそれぞれ300 μ mである。

2. 印刷層の調製

1の(3)で得られた熱可塑性樹脂フィルムc-1~c-4の表面層に下記に示したインキを用いてシルクスクリーン印刷を行い、白、青、ゴールドの3色刷りを行い塗膜20 μ mの印刷フィルムを得た。インキとしてアクリル系インキ(朝セイコーアドバンス製)を使用した。

3. 評価方法

- (1) 密着性

冷熱衝撃試験機(ヒートショックチャンバー、タバイ社製)を用い、成形品を-30℃で1時間放置後直ちに+80℃で1時間放置する。これを1サイクルとし50サイクル行い、成形品の外観を目視観察した。

- (2) 耐候性

サンシャインウェザーメーター(スガ試験機社製)を用い、3000時間照射後の外観変化を、ハンター色差計を用い色差(ΔE)を求めた。

- (3) 耐薬品性

積層体の表面層にガソリンを含浸したガーゼを置き、8時間後の外観変化を目視観察した。

実施例1~5

表-1の積層体の構成になるように、(a)層、(b)層、(c)層の順に重ね、冷熱ラミネーターを用い層間の気泡を取り除いた積層フィルムを作製し、続いて温度210℃、プレス圧80kg/cm²で加熱加圧成形により実施例1~5の積層フィルムを得た。

射出成形用金型(3t×200×260mm、センターダイレクトゲート)内に上記フィルムを置き、射出

成形機125トン型締力を用い成形温度230~290℃、成形圧力80~100kg/cm²にて実施例1~5に示した積層体を得た。

該積層体の評価結果についても表-1に示した。

表 - 1

	実 施 例					比 較 例		
	1	2	3	4	5	1	2	3
積層体の構成と各層の樹脂の種類 (積層フィルム)								
上層 (フッ化ビニリデン系樹脂層) 注1)	a-1	a-2	a-1	a-2	a-2	—	a-1	a-2
中間層 (アクリル系重合体層) 注2)	b-1	b-1	b-2	b-1	b-2	b-1	—	b-1
印刷層 注4)	アクリル系インキ	アクリル系インキ	アクリル系インキ	アクリル系インキ	アクリル系インキ	アクリル系インキ	アクリル系インキ	—
下層 (熱可塑性樹脂層) 注3)	c-1	c-1	c-2	c-3	c-4	c-1	c-2	c-3
積層物の熱可塑性樹脂層 注5)	ABS	ガラス繊維入りABS	ABS	ポリアミド	ポリカーボネート	ABS	ABS	ポリアミド
評価結果								
密着性	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし	部分的に剝離	変化なし
耐候性 (ΔE)	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	5.0	1.5
耐薬品性	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし	フクレ	変化なし	変化なし

注1) a-1、2 : 1の(i)に記載のフィルム

注2) b-1、2 : 1の(ii)に記載のフィルム

注3) c-1、2、3、4 : 1の(iii)に記載のフィルム

注4) アクリル系インキ : セイコーアドバンス社製

注5) ABS : JSR ABS 15 日本合成ゴム社製

ガラス繊維入りABS : JSR ABS 15G20 "

ABS : JSR ABS 115 "

ポリアミド : アミランCH1017 東レ社製

ポリカーボネート : ノバレックス7022A 三菱化成工業社製

表-1の結果からも明らかなように、請求項第(i)項の発明にかかる実施例1～5では、本発明の目的とする積層体が得られた。

これに対して、比較例1では表面層がアクリル重合体層であるため、耐薬品性が劣っている。

比較例2では実施例3からアクリル系重合体層を取り除いたもので、層間の密着性が劣っている。

比較例3では印刷層を除いたもので、単色で意匠性に乏しい積層体になっている。

実施例6、7、比較例4、5

表-2に示した積層体を実施例1と同様の方法で得た。

表 - 2

	実 施 例		比 較 例	
	6	7	4	5
積層物の構成と各層の樹脂の種類				
上層	A-1	A-2	A-3	A-4
下層 (印刷が施されている)	C-1	C-2	C-1	C-1
積層物の熱可塑性樹脂	ABS *	ABS **	ABS *	ABS *
評価結果				
密着性	変化なし	変化なし	密着不良	変化なし
耐候性 (ΔE)	1.0	1.0	1.0	1.0
耐薬品性	変化なし	変化なし	変化なし	フクレ

* 日本合成ゴム社製 JSR ABS 15

** " JSR ABS 115

表-2の結果からも明らかなように、請求項第(ii)項の発明にかかる実施例6および7では、本発明の目的とする積層体が得られている。

これに対して、比較例4は上層のAフィルム中のエチレン系不飽和カルボン酸エステルの含率が本発

明の範囲未満の例であり、密着性が劣る。

比較例5はAフィルム中のアクリル系樹脂が本発明の範囲を超えた例であり、耐候性および耐薬品性が劣る。

e. 発明の効果

上層がフッ化ビニリデン樹脂、中間層がアクリル系重合体、そして下層が印刷の施された熱可塑性樹脂である積層体、および上層がフッ化ビニリデン系樹脂とアクリル系樹脂からなる組成物、下層が印刷の施された熱可塑性樹脂である積層体は、耐候性、耐傷性、耐摩耗性、非粘着性、耐薬品性、汚れ除去容易性に優れ、かつ印刷面が長期にわたって美麗であり、これらの積層体にさらに押出成形、射出成形、プレス成形法などの成形法によって熱可塑性樹脂を積層成形した積層物は、複雑な形状でも美麗かつ精密な印刷が施された積層成形物を得ることができ、工業的価値は極めて高い。